

京都大学	博士 (工学)	氏名	東野 真
論文題目	Control of optical properties in periodic nanoparticle arrays based on metallurgical approaches (冶金学的アプローチに基づく周期ナノ粒子アレイにおける光学特性の制御)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、金属あるいは酸化物のナノ粒子が周期的に配列したアレイを対象に、金属のプラズモン共鳴と酸化物のミー共鳴に基づく光学特性の制御に関連して、冶金学的なアプローチに基づいて光学損失の低減に向けた材料改質を行い、高品質のナノ周期アレイの作製と光機能の創出に取り組んだものであり、序章、3章、終章からなっている。</p> <p>序章では、本論文で扱う金属ならびに誘電体のナノ粒子に特徴的な光学応答について解説している。まず、金属ナノ粒子における自由電子の集団的な振動である局在型表面プラズモン共鳴について説明し、付随する現象としてナノ粒子表面近傍での電場の増強が光学的状態密度を増加させ、Purcell 効果や増強ラマン散乱といった光機能を導くこと、金属ナノ粒子の大きさや形状によって光学応答性を制御できることを述べている。また、プラズモニック材料の観点から、従来から知られている貴金属ばかりでなく、アルミニウム、合金、金属間化合物、さらには導電性を持つ窒化物、酸化物、半導体などが有効であるものの、物質によっては光吸収による損失や低いキャリア密度のために可視域での利用が限定される点にふれ、用途に応じた材料の選択が重要であることを強調している。一方、高屈折率を有する誘電体に見られるミー共鳴では光学損失が少なく、電気双極子・多極子による共鳴に加えて磁気双極子・多極子に起因する共鳴も現れる点がプラズモン共鳴の応用と比べたときの優位性であることにふれ、磁気的なモードは磁気 Purcell 効果や Kerker 効果のような特異な現象を導くことを説明している。さらに、本論文の主題となる金属および誘電体ナノ粒子の周期的な配列に特徴的に見られる光学応答について解説している。具体的には、表面格子共鳴、格子モードの混成、連続体における束縛状態 (bound states in the continuum, BIC) について述べ、これらが光機能材料の高効率化に有効であることを強調している。</p> <p>第1章では、Ag のナノ周期アレイを作製し、個々の Ag ナノ粒子の結晶性を改善して光学特性を向上させるために冶金学的な手法として高速熱処理 (rapid thermal annealing, RTA) を実施している。まず、SiO<sub>2</sub> ガラス基板上に蒸着した Ag 薄膜に保護膜として SiO<sub>2</sub> 薄膜を設け、さらにレジストを塗布し、Si ナノモールドを用いたナノインプリントと O<sub>2</sub> による反応性イオンエッチングならびに電子サイクロトロン共鳴を利用した Ar<sup>+</sup>エッチングを施し、Ag ナノ周期アレイを作製している。その後、原子層堆積法を用いて Ag の表面を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜で被覆し、被覆のない Ag ナノ粒子アレイとともに 300~1000°C の温度範囲で N<sub>2</sub> 雰囲気中、RTA を行っている。RTA 後の試料について消光スペクトルを測定し、プラズモン共鳴の電気双極子モードと電気四極子モードによる吸収波長が RTA の温度にともない変化すること、特に 1000°C での RTA によりスペクトルの線幅が顕著に減少し、その結果、Q 値が上昇することを見いだしている。さらに、Ag の誘電率を Drude-Lorentz モデルで表現し、有限要素法を用いた数値シミュレーションを実行して、RTA の温度にとまなうスペクトルの変化を、Ag ナノ粒子の形状の変化と結晶性の向上による光学損失の低減によって説明している。</p>			

第2章では、 $ZrO_2$ の大きなバンドギャップと比較的高い屈折率に着目し、 $ZrO_2$ ナノ粒子のミー共鳴を活用して、特に紫外域での光機能の向上に資する  $ZrO_2$  ナノ周期アレイを作製している。アレイの作製には  $ZrN$  の熱酸化という冶金学的なアプローチを利用している。 $SiO_2$  ガラス基板上にスパッタ法で  $ZrN$  薄膜を製膜し、ナノインプリントと反応性イオンエッチングにより  $ZrN$  ナノ粒子アレイを作製したあと、空气中、 $900^\circ C$  で2 hの熱処理を施すことによって  $ZrN$  を  $ZrO_2$  に変換し、目的の  $ZrO_2$  ナノ周期アレイを得ている。消光スペクトルの入射角依存性を測定し、アレイの面内回折に基づき消光が生じることを実証するとともに、有限要素法を用いた数値シミュレーションを行い、計算で得られる消光スペクトルが実験を再現すること、スペクトルには電気双極子モードに加えて磁気双極子モードが現れることを示している。また、 $ZrO_2$  ナノ周期アレイと蛍光体(クマリン 521Tあるいは  $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ )を組合わせた系において青色あるいは紫外励起の発光スペクトルを測定し、クマリン 521Tではミー共鳴が起源の表面格子共鳴による発光の取り出し効率が增強され、その程度は電気双極子および磁気双極子モードに基づく共鳴波長においてそれぞれ22倍と16倍となること、 $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ では取り出し効率の上昇により $^5D_0$ 準位から $^7F_1$ および $^7F_2$ 準位への遷移による発光がそれぞれ10倍と13倍の增強を示すことを見いだしている。さらに、 $ZrO_2$  ナノ周期アレイと同じ構造を持つ  $TiO_2$  ナノ周期アレイを  $TiN$  の熱酸化により作製し、上記の蛍光体との組合わせによる発光の挙動を調べることにより、紫外励起による発光の增強度は  $ZrO_2$  アレイの方が  $TiO_2$  アレイより40%ほど大きいことを明らかにしている。

第3章では、ミー共鳴を利用した  $TiO_2$  ナノ周期アレイに着目し、特に個々のナノ粒子の大きさを変えることによって2次元アレイにおけるミー共鳴場の体積分率を調整し、Kerker効果を実現して蛍光体からの発光の指向性を制御することを試みている。まず、 $SiO_2$  ガラス基板に  $Ti$  薄膜を電子線蒸着により製膜し、ナノインプリントと反応性イオンエッチングにより  $Ti$  ナノ粒子アレイを作製したのち、熱酸化によって  $TiO_2$  ナノ粒子アレイを得ている。作製においてアレイを構成する  $TiO_2$  ナノ粒子を直方体の形状とし、直方体の上面のアスペクト比を変えることによってナノ粒子が占める体積分率を変化させ、体積分率の異なるアレイに対して消光スペクトルの入射角依存性を測定するとともに、数値シミュレーションを行って電場と磁場の分布状態を明らかにし、それに基づいて消光の起源を電気双極子モードと磁気双極子モードに帰属している。また、各アレイとクマリン 153を組合わせた系において発光スペクトルの放出角依存性を測定し、シミュレーションの結果との比較に基づき、電気双極子モードと磁気双極子モードのカップリングで現れる Kerker効果が発光の增強と指向性をもたらすと結論している。

終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。